

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-223471

(43)Date of publication of application : 06.09.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/10

(21)Application number : 63-050412

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 03.03.1988

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI  
UCHIDA MITSURU  
OKADO KENJI

## (54) CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent the drop of image density and a blur even if continuous copying of a color document of a large image area is executed by specifying an average grain diameter and a weight ratio of fine powder quantity, superfine quantity and coarse powder quantity, and also, specifying saturation magnetization, residual magnetization and holding power.

**CONSTITUTION:** As for a carrier for electrophotography used for a full color copying electrophotography method, a carrier in which an average grain diameter is  $20W60\mu$ , the fine powder quantity of  $\leq 350$  meshes is  $\leq 30wt. \%$ , the super fine powder quantity of  $\leq 400$  meshes is  $\leq 20wt. \%$ , the coarse powder quantity of  $\geq 250$  meshes is  $\leq 10wt. \%$ , and also, the saturation magnetization to an applied magnetic field of 3,000 oersteds is  $55W75emu/g$ , the residual magnetization is  $\leq 10emu/g$ , and holding power is  $\leq 100Oe$  is used. In such a way, even if continuous copying of a color document of a large image area is executed, a stop of image density and blurring can be prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-223471

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月6日

G 03 G 9/10

7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用キヤリア

⑯ 特 願 昭63-50412

⑰ 出 願 昭63(1988)3月3日

⑱ 発 明 者	小 林	廣 行	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	内 田	充	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 発 明 者	岡 戸	謙 次	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉑ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉒ 代 理 人	弁理士 丸島 儀一			

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

電子写真用キヤリア

### 2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径が20~60 $\mu$ であり、350メツシユ以下の微粉量が30重量%以下であり、400メツシユ以下の超微粉量が20重量%以下であり、250メツシユ以上の粗粉量が10重量%以下であり、3000エルステッドの印加磁場に対する飽和磁化が55~75emu/gであり、かつ残留磁化が10emu/g以下であり、保磁力が100 $\sigma$ 以下であることを特徴とする電子写真用キヤリア。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔技術分野〕

本発明は、電子写真用キヤリアに関し、詳しくはフルカラー複写電子写真法に有用な電子写真用キヤリアに関する。

#### 〔背景技術〕

従来より、電子写真法については、米国特許第2,297,691号、特公昭42-23910号、特公

昭43-24748号公報等に記載されている如く、光導電層上にコロナ放電によって、一様に静電荷を与え、これに原稿に応じた光像を露光させる事により露光部分の電荷を消滅させ潜像形成を行う。この得られた静電潜像上に微粉末検電物質、所謂トナーを附着させることにより現像を行うものである。トナーは光導電層上の電荷量の大小に応じて静電潜像に引きつけられ、濃淡を持ったトナー像を形成する。このトナー像は必要に応じて紙又は布帛等の支持表面に転写し、加熱、加圧又は溶剤処理や上塗り処理など適当な定着手段を用い支持表面に永久定着する。またトナー像転写工程を省略したい場合には、このトナー像を光導電層上に定着することもできる。

前記、静電潜像の現像において、トナーは比較的大粒子であるキヤリアと混合され、電子写真用現像剤として用いられる。トナーとキヤリアの両者の組成は、相互の接触摩擦により、トナーが光導電層上の電荷と反対の極性を帯びるように選ばれる。また両者の接触摩擦の結果、キヤリアはト

ナーを表面に静電的に付着させ、現像剤として現像装置内を搬送し、また光導電層上にトナーを供給する。

現像剤の現像方法としては数多く知られている。米国特許第2,618,552号記載のカスケード現像法、米国特許第2,874,063号記載の磁気ブラシ法、米国特許第2,895,847号記載のタッチダウン法その他、現像剤担持体(現像スリーブ)と光導電層の間に交流成分と直流成分からなるバイアス電界を印加し現像を行う特開昭62-63970公報に開示されている。所謂J/B現像法などがある。

その代表的な方法としては、磁気ブラシ法がある。すなわち、キャリアとして鋼、フェライトなど磁性を有する粒子を用い、トナーと磁性キャリアとからなる現像剤は磁石で保持され、その磁石の磁界により、現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーのみがブラシから静電潜像へ引きつけられ現像を行うものである。

二成分現像剤を用い電子複写装置で多数枚連続

物が得られるが、しだいに二成分現像剤へのトナー補給が間に合わなくなり、濃度低下が生じたり、帯電不十分の状態で補給トナーとキャリアとの混合がなされ、カブリの原因となったり、現像スリーブ上で部分的なトナー濃度(トナーとキャリアの混合比を示す。)の増減が生じ画像のカスレや画像内濃度の一様性が得られなくなる傾向がある。

これは、現像剤中のトナー内包量(すなわち、トナー濃度)が低すぎることで、または補給トナーと二成分現像剤中のキャリア間のすみやかな摩擦帯電の立上りが悪く、非制御的な不十分な帯電量のトナーが現像に関与することなどにより、これらの現像不足やカブリが発生すると思われる。カラー現像剤としては大画像面積の原稿の連続的な複写でも良画質の画像を常に出力できる能力は必須である。従来画像面積が大きくトナー消費量が非常に多い原稿に対処するため、現像剤自身の改良よりも現像装置の改良により多くは対応していた。すなわち、現像スリーブの静電潜像への接触機会を高めるために、現像スリーブの周速を早めたり、又

複写を行うと、初期には鮮明で良好な画質を持った画像が得られるが、数万枚複写後はカブリの多いエッジ効果が著しく、階調性及び鮮明性に乏しい画像となる。

有彩色トナーを用いるカラー複写においては、連続階調性は画質に影響を及ぼす重要な因子であり、多数枚複写後に画像の周辺部のみが強調されるエッジ効果が生じることは画像の階調性を大きく損なう。実際の輪郭の近傍にエッジ効果による疑似輪郭を形成するなど、カラー複写における色再現性を含めた、複写再現性を貶めるものとなる。また、従来の白黒コピーで使用される画像面積は10%以下であり、画像として手紙、文庫、報告書など、ほとんどライン画像部分であるのに対して、カラー複写の場合、画像面積が最低でも20%以上であり、画像も写真、カタログ、地図、絵画など階調性を有するベタ画像がかなりの頻度または領域を占めている。

このような、画像面積が大きい原稿を用いて連続複写を行うと、通常、初期は高画像濃度の複写

は現像スリーブの大きさを大口径のものにすることなどが行われてる。

これらの対策は現像能力はアップするものの、現像装置からのトナー飛散による機内への汚染や、現像装置駆動への過負荷により装置寿命が著しく制限を受けることなどが生ずる。さらには、現像剤の現像能力不足を補うために多量の現像剤を現像装置内に投入することで対応する場合もあるが、これらも、複写機の重量の増加、装置の大型化によるコストアップ、上述と同様に現像装置駆動への過負荷などを招く結果となり、あまり好ましいものではない。

キャリアの平均粒径や粒度分布を示唆したものとして、特開昭51-3238号公報、特開昭58-144839号公報、特開昭61-204646号公報がある。特開昭51-3238号公報は大まかな粒度分布を言及している。しかしながら、現像剤の現像性や現像装置内での搬送性に密接に関係している磁気特性については具体的に開示していない。さらに実施例中のキャリアは全て260メッシュ以上が約80重量

%以上もあり、平均粒径も60 $\mu$ 以上である。

また、特開昭58-144839号公報は、単に平均粒径のみを開示するものであって感光体へのキャリア付着に影響を及ぼす微粉量や画像の鮮鋭性に影響を与える粗粉量まで言及しカラー複写の特性を考慮して詳細にその分布まで記載してはいない。さらに、特開昭61-204646号公報は複写装置と適当な現像剤の組合せを発明の骨子としており、キャリアの粒度分布や磁気特性については具体的に述べられていない。さらには、該現像剤がなぜその複写装置に有効なのかさえも開示されていない。

また、特開昭49-70630号公報は、キャリアの磁気力に関して記載しているが、これらはキャリア素材として、フェライトよりも比重の大きい鉄粉についてのものであり、飽和磁気も高いものである。これら鉄粉キャリアは従来多く使用されてきたが、比重が大きいために複写装置の重量化や駆動トルクの過負荷を生じやすく、環境依存性も大きい。

また、特開昭58-23032号公報に記載されて

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下及びカスレの生じない電子写真用キャリアを提供することにある。

本発明の目的は、繰返し複写による耐久後もエッジ効果が抑制されたカラー複写物が得られる電子写真用キャリアを提供することにある。

本発明の目的は、トナーとキャリア間の摩擦帯電のすみやかな立ち上りの得られる電子写真用キャリアを提供することにある。

本発明の目的は、摩擦帯電の環境依存性の少ない電子写真用キャリアを提供することにある。

本発明の目的は、現像器内での搬送性の良好な電子写真用キャリアを提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

具体的には、本発明は平均粒径が20~60 $\mu$ であり、350メツシュ以下の微粉量が30重量%以下であり、400メツシュ以下の超微粉量が20重量%以下であり、250メツシュ以上の粗粉量が10重量%以下であり、3000エルステッドの印加磁場に

いるフェライトキャリアは、多孔性の空孔の多い材料についてのものであり、このようなキャリアはエッジ効果が発生しやすく耐久性に乏しいものであり、カラー用キャリアとしては不適当であることが判明している。

今まで、少量の現像剤で、画像面積の大きい画像を連続複写することが可能であり、耐久後もエッジ効果が生じないカラー複写特有の特性を満足しうる現像剤が要望されている。現像剤及びキャリアに関して検討が行われているが、それらのほとんどは白黒複写を考慮して提案されたものであり、フルカラー用複写用として提案されたものは極めてわずかである。また、ほとんどベタ画像に近い20%以上の画像面積をもつ画像を複写しつづける能力やエッジ効果の軽減、一枚の複写物中での画像濃度の一様性を保持しうる能力を有するキャリアが要望されている。

本発明者等はカラー複写に最適なキャリアを鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

対する飽和磁化が55~75emu/gであり、残留磁化が10emu/g以下であり、保磁力が100e以下である電子写真用キャリアに関する。

本発明の電子写真用キャリアは、従来知られているキャリアとは異なり、平均粒径は小さく粒度分布が狭く、シャープカットされているため、摩擦帯電に悪影響を与える超微粉もほとんどなく、粒径のそろった均一の小粒径キャリアである。そのため、トナーとの摩擦帯電性の立上りも好ましく改良されている。又、小粒径で均質なキャリアであることにより、キャリア中に内包しうる帯電性の良好なトナー量も粒径のブロードなキャリアに比してはるかに多い。粒径のブロードなキャリアを用いた場合、微粉キャリアと混合されるトナーは、十分な帯電が得られにくく、応々にして現像時に微粉キャリアがトナーと同伴して感光体上へキャリア付着する現象が惹起する。又、粗粉トナーと混合されるトナーは帯電的に高すぎる電荷量を得て、現像しにくいトナーとなる場合が多い。

400メツシュ以下の超微粉は20重量%以下、

好ましくは16重量%以下である。20重量%を越える場合は、キャリア付着やトナーとの円滑な摩擦帯電を防げ、エッジ効果を助長する傾向がある。20重量%以下の量であればキャリアとトナー間の摩擦帯電にはほとんど影響を与えない。

350メツシュ以下の微粉量は、トナーとの摩擦帯電の立上りを規定する因子であることが知見された。30重量%を越える場合は、必然的に400メツシュ以下の超微粉も増加することとなり、粒度分布のブロード化が生じ、トナーの帯電の立上りは著しく悪くなりエッジ効果も増す。本発明においては好ましくは25重量%、より好ましくは20重量%である。

また、250メツシュ以上のキャリア量を示す粗粉量は画像の鮮鋭性と密接に相関し、10重量%を越える場合であると、トナーの非画像への飛び散りが増加し、画像の解像力の低下や、ガサツキが顕在化しやすくなる。そのため、250メツシュ以上は10重量%以下、好ましくは7重量%以下、より好ましくは5重量%以下であるのが良い。

剤の良好な搬送性が妨げられ、画像欠陥としてカスレやベタ画像中での濃度不均一等が発生しやすくなり、現像能力を低下せしめるものとなる。それゆえ、一般の白黒複写と異なりカラー複写における現像性を維持するためには、その残留磁化が100emu/g以下、好ましくは5emu/g以下であり、保磁力が10Oe以下(3000エルステッド、印加磁場に対し)、好ましくは8.0Oe以下であることが重要である。

本発明のキャリアと共に用いられるトナーのトナー用結着樹脂としては、以下のものを使用することができる。例えばポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体(スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル

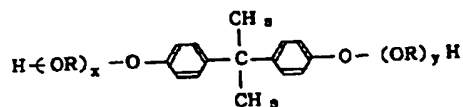
キャリアの平均粒径は20~60 $\mu$ が好ましく、より好ましくは30~56 $\mu$ である。20 $\mu$ 未満の平均粒径では、トナーのチャージアップによる画像濃度の低下や感光体へのキャリア付着が増し、60 $\mu$ を越える平均粒径のキャリアは、カラー複写の細線再現性を悪化させる。

キャリアの磁気特性は、現像剤の現像特性及び搬送に大きく影響を及ぼすものである。とりわけカラー複写に於いては前述のごとく画像の均一性や階調性が重視されるので、飽和磁化が75emu/g(3000エルステッドの印加磁場に対し)を越える場合であると、現像時感光体上の静電潜像に対向した現像スリーブ上のキャリアとトナーにより構成されるブラシ状の穂立ちが固く締った状態となり、階調性や中間調の再現が悪くなる。また、55emu/g未満であると、トナー及びキャリアを現像スリーブ上に良好に保持することが困難になり、カブリやトナー飛散が悪化するという問題点が発生しやすくなる。さらにキャリアの残留磁化及び保磁力が高すぎると現像器内の現像

共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体(スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体)、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等がある。本発明の実施上、特に好ましい樹脂としてはスチレン-アクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル樹脂がある。

特に、

次式



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、 $x, y$ はそれぞれ1以上の整数であり、かつ  $x+y$ の平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリツト酸、ピロメリツト酸などを少なくとも共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

本発明に使用されるキャリアとしては、本発明の要旨を妨げない範囲で公知の材料を用いることができ、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニツ

ケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどがある。好ましくは、亜鉛、銅、ニッケル、コバルトの金属から選ばれたフェライトが磁気特性の点で好ましく使用できる。

又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆することも可能である。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等がいずれも適用できる。

キャリア表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などを単独或は複数で用いるのが適当である。

メタクリル酸メチル(20~60:5~30:10~50)の組み合わせが例示される。

また、フェライトとしては、Cu-Zn-Feの3元系フェライトが特に好ましい。

カラートナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、5.0重量%~15重量%、好ましくは6重量%~13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が5.0%以下では画像濃度が低く実用不可となり易く、15%以上ではカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短め易い。

本発明のキャリアと共に用いてカラー現像剤を構成する場合用いられる着色剤としては、染料としては、例えばC.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベースックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベースックブルー3、C.I.ベースック

上記化合物の処理量は、キャリアが前記条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には総量で本発明のキャリアに対し0.1~30重量%(好ましくは0.5~20重量%)が望ましい。

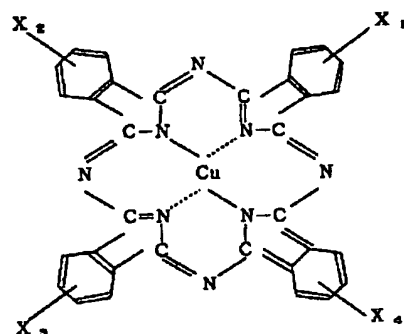
本発明において、特に好ましい態様としては、その表面を少なくとも1種の含フッ素重合体を含む2種以上の重合体でコーティングされたコートフェライトキャリアである。そのようなコーティング材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；などを90:10~20:80、好ましくは70:30~30:70の重量比率の混合物としたもので、0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%コーティングしたものが挙げられる。特に好ましくは、該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(10:90~90:10(モル比))と、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-

ブルー5, C.I.モーダントブルー7等がある。

顔料としては、ナフトールイエローS, ハンザイエローG, パーマネントイエローNCG, パーマネントオレンジGTR, ピラズロンオレンジ, ベンジジンオレンジG, パーマネントレッド4R, ウォッチングレッドカルシウム塩, ブリリアントカーミン3B, ファストバイオレットB, メチルバイオレットレーキ, フタロシアニンブルー, ファーストスカイブルー, インダンスレンブルーBC等がある。

好ましくは顔料としてはジスアソイエロー, 不溶性アゾ, 銅フタロシアニン, 染料としては塩基性染料, 油溶性染料が適している。

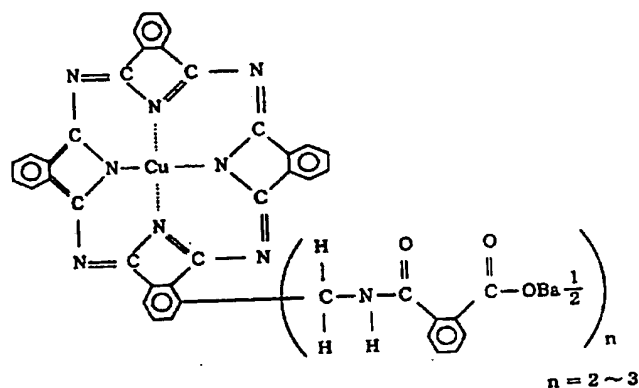
特に好ましくはC.I.ピグメントイエロー17, C.I.ピグメントイエロー15, C.I.ピグメントイエロー13, C.I.ピグメントイエロー14, C.I.ピグメントイエロー12, C.I.ピグメントレッド5, C.I.ピグメントレッド3, C.I.ピグメントレッド2, C.I.ピグメントレッド6, C.I.ピグメントレッド7, C.I.ピグメントブルー15, C.I.ピグメントブルー16,



(式中、 $X_1 \sim X_4$ は  $-R-N\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}$  ,  $-R'-N\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}$  または  $-H$  を示し、 $R$  及び  $R'$  は炭素数1~5のアルキレン基を示す。但し、 $X_1 \sim X_4$  のすべてが  $-H$  の場合を除く。)

染料としてはC.I.ソルベントレッド49, C.I.ソルベントレッド62, C.I.ソルベントレッド109, C.I.ベシツクレッド12, C.I.ベシツクレッド1, C.I.ベシツクレッド3bなどである。

カルボキシベンズアミドメチル基を2~3個有する銅フタロシアニン顔料または下記で示される構造式(1)を有する、フタロシアニン骨格にカルボキシベンズアミドメチル基を2~3個置換したBa塩である銅フタロシアニン顔料などである。



本発明における粒度分布の測定法は、以下の通りである。

1. 試料約100gを0.1gの析まで計り取る。
2. 篩は、100Meshから400Meshの標準篩(以下篩という)を用い、上から100, 145, 200, 250, 350, 400の大きさの順に積み重ね底には受け皿を置き、試料は一番上の篩に入れてふるをする。
3. これを振動機によって水平回転数毎分285±6回、衝動回数毎分150±10回で15分間ふるう。
4. ふるった後、各篩及び受け皿内の鉄粉を0.1gの析まで計り取る。
5. 重量百分率で小数第2位まで算出し、JIS-Z8401によって小数第1位まで丸める。

ただし、篩の枠の寸法は篩面から上の内径が200mm、上面から篩面までの深さが45mmであること。

各部分の鉄粉の重量の総和は、始め取った試料の質量の99%以下であってはならないこと。

また、平均粒径は上述の粒度分布測定値より、下式に従って求める。

$$\text{平均粒径}(\mu) = \frac{1}{100} \times \left\{ (100\text{MESH 篩の残量}) \times 140 \right. \\ + (145\text{MESH 篩の残量}) \times 122 + (200\text{MESH 篩の残量}) \times 90 \\ + (250\text{MESH 篩の残量}) \times 68 \\ + (350\text{MESH 篩の残量}) \times 52 + (400\text{MESH 篩の残量}) \times 38 \\ \left. + (\text{全篩通過量}) \times 17 \right\}$$

キャリアの磁気特性の測定としてその装置は、BHU-60型磁化測定装置(理研測定製)を用いる。測定試料は約1.0g秤量し内径7mmφ、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。

測定は印加磁場を徐々に加え、最大3000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化、残留磁化、保磁力を求める。

以下に実施例をもって本発明を詳しく説明する。

#### 実施例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100重量部に対し、表1の処方量の着色剤及び荷電制御剤を用い、それぞれイエロー、マゼンタ、シアン、黒色のカラートナーを得た。

トナー	着 色 剤	重量部	荷 電 制 御 剤	重量部
イエロー	C.I. ピグメント イエロー 17	3.5	含クロム有機錯体	4.0
マゼンタ	C.I. ソルベント レッド 52	1.0	含クロム有機錯体	4.0
	C.I. ソルベント レッド 49	0.9		
シアン	構造式(1)で示されるフクロシアニン顔料(M=2)	5.0	含クロム有機錯体	4.4
黒 色	C.I. ピグメント イエロー 17	1.2	含クロム有機錯体	4.4
	C.I. ピグメント レッド 5	2.8		
	C.I. ピグメント ブルー 15	1.5		

表 1



その製造方法は、上記の各処方量を充分ヘンシエルミキサーにより予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上溶融混練し、冷却後ハンマールを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し次いでエアージェット方式による微粉碎機で40 $\mu$ m以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、本発明の粒度分布となるように2~23 $\mu$ を選択し、流動向上剤としてヘキサメチルジシランで処理したシリカ微粉末を各分級品100重量部に0.5重量部外添加しカラートナーとした。

これらのカラートナー8~12重量部に対し、表2のキャリア④を総量100重量部になるように混合して現像剤とした。このキャリア④はフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン(PVDF-PTFE)共重合体(共重合モル比8:2)とスチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート(st-2EHA-MMA)共重合体(共重合比45:20:35)を1:1の重量比で約0.5 $\mu$ の膜厚でコートしたコーディングフエライトキャリアであった。

像法により感光ドラム上に負荷電性トナーが転移するものである。

この方法を用いフルカラーモードで約40%の画像面積をもつ原稿を用いて1.5万枚の耐刷後でもエッジ効果の少ないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。また、連続複写中もカスレや濃度低下のない画像が得られ、複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定したものであった。さらに、低温低湿(15℃、10%RH)及び高温高温(35℃、85%RH)の環境下でも色彩の優れたフルカラー画像が得られた。OHPフィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に好ましいものであった。

#### 実施例2

マゼンタ用着色剤をC.I.ベシツクレッド12、0.8重量部、C.I.デイスパースバイオレット31、0.2重量部に変え表2のキャリア④を用い、マゼンタトナー単色の耐久試験を行ったが2.0万枚後でも良好な画像濃度を有し、鮮明な画像が得られた。

各カラートナーの現像剤濃度は、それぞれ9%、8%、10%、10%にした。

第1図及び第2図に示すOPC感光ドラムを有したカラー電子写真装置及び補給-現像系を用いて複写試験を行った。

各色トナーの現像及び転写はマゼンタトナー、シヤントナー、イエロートナー、黒色トナーの順で行った。

本発明に用いられる補給-現像系の一例を説明すると、トナー搬送ケーブル4中の供給スクリー16によって送られた補給トナーは、トナー補給口15で現像器2-2と接続され、現像器内に供給される。

該現像器が回転し感光ドラム1と対向した位置に来た時、混合-搬送スクリー12により、きわめて短時間の内に補給トナーは現像剤と均一混合せしめられ、一定現像剤濃度の現像剤となる。

該現像剤は、現像スリーブ13上で現像剤規制ブレード14により一定量の現像剤量となり、負荷電性静電潜像を有する感光ドラム1の対向部で反転現

#### 実施例3

表2のキャリア④を用い、シヤン用着色剤をC.I.ピグメントブルー15の6.0重量部に変更し、イエロー用着色剤をC.I.デイスパースイエロー54の2.3重量部にし、画像面積50%の原稿を使用した以外実施例1と同様の方法で高温高温環境下(32.5℃、85%RH)で試験したが、好ましいカブリのないカラーバランスの良い画像が得られたが、実施例1と比較して若干劣っていた。

#### 実施例4

表2のキャリア④を用い、イエロー用着色剤をC.I.ピグメントイエロー13の4.6重量部に変え、イエロー単色の耐久試験を実施例1と同様の方法で試験したが、連続複写中も搬送性、現像剤混合性に問題を有しない性能が得られた。

#### 比較例

キャリアを表2のキャリア④に変えること以外実施例1と同様に試験したが、連続複写中、しだいに画像濃度が下がり、エッジのきいた階調再現性の悪いものとなった。

また、耐久中にキャリアにトナーのスペント化も生じ、摩擦帯電能が低下することにより0.8万枚で機内飛散がひどく、現像剤検知用のファイバーを汚染し検知を不可能にした。

高温高湿下ではトナーとの摩擦帯電の低下がはなはだしく、マゼンタの画像濃度がマクベス反射濃度計によると2.0以上と、ひどく高くなり、非画像部へのトナー付着であるカブリも多く実用上好ましくないものであった。

(以下略)

表 2

		本 発 明				比 較 例
キヤリアNo		㊸	㊹	㊺	㊻	㊼
物 性	平 均 粒 径 (μ)	49.1	46.7	48.8	47.5	65.9
	+100 MESH (%)	0	0.1	0	0	0
	~ 145 (%)	0	0.1	0	0.1	2.1
	~ 200 (%)	0.5	0.2	0.2	1.0	19.3
	~ 250 (%)	4.1	3.1	7.2	5.0	34.1
	~ 350 (%)	81.4	73.0	77.6	75.0	42.9
	~ 400 (%)	5.6	10.5	4.1	3.9	1.0
	- 400 (%)	8.4	13.0	11.0	15.0	0.6
	磁気特性	飽和磁化 (emu/g)	63.0	59	70.5	87.0
残留磁化 (emu/g)		0	5.2	3.0	6.4	0
保磁力 (Oe)		0	3.0	2.0	5.0	0
材 質		Cu-Zn フェライト	Cu-Zn フェライト	Li-Mn フェライト	Bi-Cu-Zn フェライト	Cu-Zn フェライト
コーティング		PVDF-PTFE/St-2BHA-MMA	PVDF/St-2BHA	コートせず	PTFE/St-MMA	PTFE

PVDF : ポリフッ化ビニリデン

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン

Si : スリレン

MMA : メチルメタクリレート

2BHA : 2-エチレンヘキシルアクリレート

第1図及び第2図を参照して用いたフルカラー電子複写機を説明する。

感光ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は矢印の方向へ回転する回転現像ユニット2に取り付けられた現像器2-1中の現像剤により可視化される。この現像トナーはグリッパ7によって転写ドラム6上に保持されている転写材に、転写帯電器8により転写される。

次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器2-2が感光ドラム1に対向する。そして現像器2-2中の現像剤により現像され、このトナー画像も前記と同一の転写材上に重ねて転写される。

さらに3色目、4色目も同様に行われる。このように転写ドラム6は転写材を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数の像が多重転写される。多重転写された転写材は、分離帯電器9により転写ドラム6より分離され、加熱加圧ローラ定着器10を経てフルカラー複写画像となる。

また、現像器2-1~2-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパー3より、補

給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブル4を経由し、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒5に搬送され各現像器に送られる。この補給トナーは現像器内で第2図の混合-搬送スクリー12により、所定の現像剤濃度となるようにあらかじめ現像器にある現像剤と均一混合される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例及び比較例で使用したカラー電子写真複写機を概略的に示した断面図を示し、第2図は第1図に示す複写機の補給系-現像系部分を拡大して示した断面図を示す。

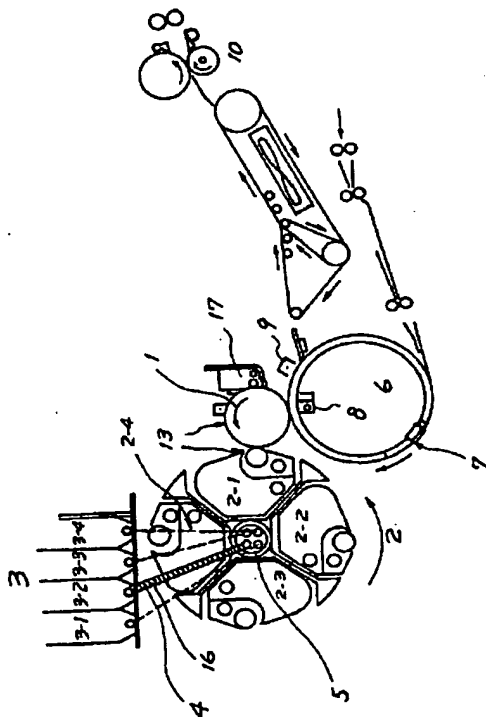
- |                          |            |
|--------------------------|------------|
| 1 .....                  | 感光ドラム      |
| 2-1, 2-2, 2-3, 2-4 ..... | 現像器        |
| 3 .....                  | 補給ホッパー     |
| 4 .....                  | ケーブル       |
| 6 .....                  | 転写ドラム      |
| 10 .....                 | 加熱加圧ローラ定着器 |

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 備



第1図



第2図

